



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 29 116 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
D 01 F 1/10
C 08 K 3/34
C 08 K 7/26

⑦1 Aktenzeichen: 101 29 116.7
⑦2 Anmeldetag: 16. 6. 2001
④3 Offenlegungstag: 19. 12. 2002

DE 101 29 116 A 1

⑦1 Anmelder:
CREAVIS Gesellschaft für Technologie und
Innovation mbH, 45772 Marl, DE

⑦2 Erfinder:
Oles, Markus, Dipl.-Phys. Dr., 45525 Hattingen, DE;
Nun, Edwin, Dr., 48727 Billerbeck, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Polymerfasern mit selbstreinigenden Eigenschaften, die in der Oberfläche Partikel aufweisen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung
- ⑤7 Polymerfasern mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus Polymerfasern, die in ihrer Oberfläche Partikel aufweisen und die erhalten werden durch Einbringen der Partikel in die Oberfläche der Polymerfasern mittels eines Gasstromes während des Spinnprozesses.
Solche Polymerfasern können zur Herstellung von textilen Gegenständen mit einer selbstreinigenden und wasserabweisenden Oberfläche, insbesondere zur Herstellung von Bekleidungsstücken, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, ganz besonders für den Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorradsport, Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie technische Textilien wie Zelte, Markisen, Regenschirme, Tischdecken und Kabrio-Verdecke.

DE 101 29 116 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerfasern mit selbstreinigenden Eigenschaften, die in der Oberfläche Partikel aufweisen, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

[0002] Es ist bekannt, dass Oberflächen mit einer Kombination aus Mikrostruktur und geringer Oberflächenenergie interessante Eigenschaften aufweisen. Durch eine geeignete Kombination aus Struktur und Hydrophobie ist es möglich, dass schon geringe Mengen bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und die Oberfläche reinigen (WO 96/04123; US 3,354,022).

[0003] Stand der Technik ist gemäß EP 0 933 388, dass für solche selbstreinigenden Oberflächen ein Aspektverhältnis von > 1 und eine Oberflächenenergie von weniger als 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der Quotient von Höhe zur Breite der Struktur. Vorgenannte Kriterien sind in der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert. Die aus einem hydrophoben wachsartigen Material gebildete Oberfläche der Pflanze weist Erhebungen auf, die einige μm voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im Wesentlichen nur mit diesen Spitzen in Berührung. Solche wasserabstoßenden Oberflächen werden in der Literatur vielfach beschrieben.

[0004] In der kürzlich erschienen Arbeit von G. Öner und T. G. McCarthy, Langmuir 2000, 16, 7777-7782, zeigen die Autoren, dass kein Zusammenhang zwischen den Aspektverhältnissen und dem Fortschrittswinkel besteht. Der Kontaktwinkel wäre somit unabhängig von der Oberflächenchemie. Ferner wird berichtet, dass der Randwinkel unabhängig von den geometrischen Strukturen sind, allerdings steigt der Rückzugswinkel mit zunehmendem Strukturabstand an. Dies widerspricht den von uns gemachten Erfahrungen.

[0005] CH-PS-268 258 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Aufbringen von Pulvern wie Kaolin, Talkum, Ton oder Silicagel strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Die Pulver werden durch Öle und Harze auf Basis von Organosiliziumverbindungen auf der Oberfläche fixiert (Beispiele 1 bis 6).

[0006] WO 00/58410 kommt zu dem Ergebnis, dass es technisch möglich ist, Oberflächen von Gegenständen künstlich selbstreinigend zu machen. Die hierfür nötigen Oberflächenstrukturen aus Erhebungen und Vertiefungen haben einen Abstand zwischen den Erhebungen der Oberflächenstrukturen im Bereich von 0,1 bis 200 μm und eine Höhe der Erhebung im Bereich 0,1 bis 100 μm . Die hierfür verwendeten Materialien müssen aus hydrophoben Polymeren oder dauerhaft hydrophobiertem Material bestehen. Ein Lösen der Teilchen aus der Trägermatrix muss verhindert werden. Bei den zuvor genannten Schriften werden keine Angaben über die geometrische Form oder die Krümmungsradien der Struktur gemacht.

[0007] Verfahren zur Herstellung dieser strukturierten Oberflächen sind ebenfalls bekannt. Neben der detailgetreuen Abformung dieser Strukturen durch eine Masterstruktur im Spritzguss oder Prägeverfahren sind auch Verfahren bekannt, bei denen eine Oberfläche durch Beschuss mit Partikeln einer entsprechenden Größe und anschließender Perfluorierung besonders abweisend ausgestattet werden kann, wie z. B. in US PS 5,599,489 beschrieben. Ein anderes Verfahren beschreibt H. Saito et al. in "Service Coatings International", 4, 1997, S. 168 ff. Hier werden Partikel aus Fluorpolymeren auf Metalloberflächen aufgebracht, wobei eine stark erniedrigte Benetzbarkeit der so erzeugten Oberflächen gegenüber Wasser mit einer erheblich reduzierten Vereisungsneigung dargestellt wurde.

[0008] Das Prinzip ist der Natur entlehnt. Kleine Kontaktflächen erniedrigen die Van-der Waal's Wechselwirkung, die für die Haftung an ebenen Oberflächen mit niedriger Oberflächenenergie verantwortlich ist. Beispielsweise sind die Blätter der Lotuspflanze mit Erhebungen aus einem Wachs versehen, die die Kontaktfläche zu Wasser herabsetzen. WO 00/58410 beschreibt die Strukturen und beansprucht die Ausbildung selbiger durch Aufsprühen von hydrophoben Alkoholen, wie Nonacosan-10-ol oder Alkandiolen, wie Nonacosan-5,10-diol. Nachteilig hieran ist die mangelhafte Stabilität der selbstreinigenden Oberflächen, da Detergenzien zur Auflösung der Struktur führen.

[0009] All diesen Verfahren ist aber gemeinsam, dass das selbstreinigende Verhalten der Oberflächen durch ein sehr hohes Aspektverhältnis beschrieben wird, wobei z. B. Prägeverfahren zum Erreichen eines hohen Aspektverhältnisses für Fasern nicht geeignet sind. Hohe Aspektverhältnisse sind technisch nur schwer realisierbar und besitzen eine geringe mechanische Stabilität.

[0010] Es bestand daher die Aufgabe, Oberflächenstrukturen zu finden, die ein hohes Aspektverhältnis der Erhebungen, einen hohen Randwinkel mit Wasser und über ein nichtprägendes Verfahren in die Fasern eingebracht werden können.

[0011] Überraschenderweise wurde gefunden, dass es möglich ist, partikuläre Systeme in die Oberfläche von Polymerfasern im Spinnprozess mittels eines Gasstromes so einzubringen, dass eine strukturierte Oberfläche mit niedriger Oberflächenenergie, also eine Oberfläche mit guten selbstreinigenden Eigenschaften hergestellt werden kann.

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb Polymerfasern mit selbstreinigenden Eigenschaften, die in der Oberfläche Partikel aufweisen und die durch Einbringen der Partikel in die Oberfläche der Polymerfasern mittels eines Gasstromes während des Spinnprozesses erhältlich sind.

[0013] Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polymerfasern gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass Partikel während des Spinnprozesses direkt nach Austritt der Polymeren aus der Spinnöse mittels eines Gasstromes in die Oberfläche des Polymeren eingebracht werden.

[0014] Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass auf einfache Weise Polymerfasern zugänglich sind, die selbstreinigende Eigenschaften aufweisen. Dadurch, dass der Schritt des Einbringens der Partikel in die Oberfläche der Polymeren in einen bei der Faserherstellung üblicherweise sowieso vorzunehmenden Verfahrensschritt integriert werden kann, erhält man eine sehr einfache und kostengünstige Möglichkeit zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerfasern. Durch die Integration des Schrittes des Einbringens der Partikel in die Oberfläche der Polymeren in den Spinnvorgang wird die Beanspruchung der Fasern gegenüber einer nachträglichen Behandlung (z. B. mit Wärme oder einem Lösemittel) deutlich reduziert und die Polymerfasern somit haltbarer.

[0015] Es hat sich weiterhin gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Polymerfasern ihre selbstreinigenden Eigenschaften auch dann nicht verlieren, wenn sie mit Wasser mit Detergenzien in Berührung kommen. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass die Detergenzien wieder vollständig ausgewaschen werden und anschließend wieder eine hydrophobe Oberfläche vorliegt bzw. hydrophobe Partikel vorliegen. Textilien, hergestellt aus den erfindungsgemäßen Polymerfasern, lassen sich deshalb mit handelsüblichen Reagenzien waschen, ohne ihre selbstreinigenden Eigenschaften zu verlieren.

[0016] Die erfindungsgemäßen Polymerfasern mit selbstreinigenden Eigenschaften weisen in der Oberfläche Partikel, die in dieser fixiert sind, auf. Diese erfindungsgemäßen Polymerfasern sind durch Einbringen der Partikel in die Oberfläche der Polymerfasern mittels eines Gasstromes während des Spinnprozesses erhältlich.

[0017] Die Partikel in der Oberfläche weisen einen mittleren Partikeldurchmesser von 20 nm bis 100 µm, vorzugsweise von 50 nm bis 50 µm, besonders bevorzugt von 50 nm bis 2 µm und ganz besonders bevorzugt von 50 nm bis 500 nm auf. In einer besonders bevorzugten Ausführungsart der erfindungsgemäßen Polymerfaser weist diese Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf ihrer Oberfläche aufweisen, auf. Die Verwendung derartiger Partikel ist neu und Gegenstand einer gesonderten Patentanmeldung (DE 10 11 8345). Diese Partikel weisen eine zerklüftete Struktur mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich auf. Vorzugsweise weisen die Erhebungen und/oder Vertiefungen im Mittel eine Höhe von 20 bis 500 nm, besonders bevorzugt von 20 bis 200 nm auf. Der Abstand der Erhebungen bzw. Vertiefungen auf den Partikeln beträgt vorzugsweise weniger als 500 nm, ganz besonders bevorzugt weniger als 200 nm. Die zerklüfteten Strukturen mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich können z. B. über Hohlräume, Poren, Riefen, Spitzen und/oder Zacken gebildet werden.

[0018] Die Partikel können Teilchen im Sinne von DIN 53 206 sein. Partikel oder Teilchen gemäß dieser Norm können Einzelteilchen aber auch Aggregate oder Agglomerate sein, wobei gemäß DIN 53 206 unter Aggregaten flächig oder kantenförmig aneinander gelagerte Primärteilchen (Partikel) und unter Agglomeraten punktförmig aneinander gelagerte Primärteilchen (Partikel) verstanden werden. Als Partikel können auch solche eingesetzt werden, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten zusammenlagern. Die Struktur solcher Partikel kann sphärisch, streng sphärisch, mäßig aggregiert, nahezu sphärisch, äußerst stark agglomeriert oder porös agglomeriert sein. Die bevorzugte Größe der Agglomerate bzw. Aggregate liegt zwischen 20 nm und 100 µm, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 30 µm.

[0019] Bevorzugt weisen die Partikel eine BET-Oberfläche von 20 bis 1000 Quadratmeter pro Gramm auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die Partikel eine BET-Oberfläche von 50 bis 200 m²/g auf.

[0020] Die eingesetzten Partikel können aus unterschiedlichen Bereichen kommen. Beispielsweise können die Partikel ausgewählt aus Silikaten, dotierten Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, sein. Vorzugsweise sind die Partikel, ausgewählt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, dotierten Silikaten, pyrogenen Silikaten oder pulverförmige Polymeren, wie z. B. sprühtrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE.

[0021] Insbesondere als Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, werden vorzugsweise solche Partikel eingesetzt, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, pyrogenen und/oder dotierten Silikaten oder pulverförmige Polymeren aufweisen.

[0022] Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Die hydrophoben Eigenschaften der Partikel können durch das verwendete Material der Partikel inhärent vorhanden sein, wie beispielsweise beim Polytetrafluorethylen (PTFE). Es können aber auch hydrophobisierte Partikel eingesetzt werden,

die nach einer geeigneten Behandlung hydrophobe Eigenschaften aufweisen, wie z. B. mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane, der Perfluoralkylsilane oder der Disilazane. Beispiele für hydrophob ausgerüstete Partikel sind z. B. das Aerosil VPR 411 oder Aerosil R8200 der Degussa AG.

[0023] Für die Erfindung ist es unwesentlich, ob die Partikel vor dem Einbringen oder nach dem Einbringen hydrophobiert werden. Es ist deshalb im Rahmen der Erfindung ebenso möglich, dass die Partikel nach dem Einbringen in die Polymeren mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden. Auch in diesem Fall werden die Partikel vorzugsweise durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane, der Perfluoralkylsilane oder der Disilazane mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet.

[0024] Einige besonders bevorzugt einsetzbare Partikel sind Aeroperl 90/30, Sipernat Kieselsäure 350, Aluminiumoxid C, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder VP-Aeroperl P 25/20 (Hersteller Degussa AG). Die Hydrophobierung von VP-Aeroperl P 25/20 erfolgt zweckmäßig durch Behandlung mit Perfluoralkylsilan und anschließender Temperung.

[0025] Die Partikel auf bzw. in der Oberfläche der Polymerfasern weisen vorzugsweise Abstände von 0–10 Partikeldurchmessern, insbesondere von 2–3 Partikeldurchmessern auf. Vorzugsweise weisen die Partikel eine durchschnittliche Eindringtiefe in die Fasern von maximal der Hälfte des Partikeldurchmessers, besonders bevorzugt ein durchschnittliche Eindringtiefe von maximal einem Drittel des Partikeldurchmessers auf.

[0026] Die erfindungsgemäßen Polymerfasern weisen Fasern aus thermoplastischen Kunststoffen oder aus thermoinstabilen Polymeren auf. Es können nahezu alle polymeren Materialien vorhanden sein, solange diese Materialien dem Spinnen aus der Schmelze oder dem Trockenspinnen zugänglich sind. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Fasern als Material ein für die Herstellung von Polymerfasern gebräuchliches Polymer, ausgewählt aus Polycarbonaten, Polymethylmethacrylaten, Polyamiden, wie z. B. PA66, PA12, PA11, PA6 oder Polykondensat aus 1,12-Decandisäure mit trans,trans-Diaminodicyclohexylmethan (70% trans), aromatische Polyamide, wie z. B. polykondensierte Polyamide aus Terephthalsäure mit einem 1 zu 1 Gemisch aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylen-diamin, PVC, Polyethylenen, Polypropylenen, Polystyrolen, Polyester wie z. B. Diolen, Polyethersulfonen oder Polyalkylen-terephthalaten wie z. B. Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT), Cellulose-triacetat, Acrylfasern aus mindestens 85% Acrylnitril mit z. B. 2-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidin, Vinylacetat, Methallylsulfonsäure oder ähnlichem copolymerisiert sowie deren Gemische oder Copolymere oder Modacrylfasern, die definitionsgemäß zu 35 bis 84% aus Acrylnitril, meist mit Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid als Copolymer bestehen, auf.

[0027] Die erfindungsgemäßen Polymerfasern mit selbstreinigenden Eigenschaften, die in der Oberfläche Partikel aufweisen, weisen vorzugsweise eine Dehnbarkeit und eine Festigkeit auf, die denen von Polymerfasern, die in der Oberfläche keine Partikel aufweisen ähneln oder gleichen. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Polymerfasern einen Durchmesser von 50 bis 400 µm, besonders bevorzugt einen Durchmesser von 75 bis 250 µm auf.

[0028] Als Spinnprozeß kann ein Trocken- oder Schmelzspinnprozeß eingesetzt werden.

[0029] Die erfindungsgemäße Polymerfaser wird vorzugsweise gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polymerfasern gemäß zumindest einem der

Ansprüche 1 bis 12 durchgeführt, wobei dieses dadurch gekennzeichnet ist, dass Partikel während des Spinnprozesses nach Austritt der Polymeren aus der Spinnöse mittels eines Gasstromes in die Oberfläche des Polymeren eingebracht werden.

[0030] Der Spinnprozeß kann ein Trockenspinnprozeß oder ein Schmelzspinnprozeß sein. In Abhängigkeit von den zur Herstellung der Polymerfasern eingesetzten Polymeren ist der eine oder der andere Prozeß einzusetzen.

[0031] Beim Trockenspinnen werden üblicherweise thermoinstabile Polymere zu Polymerfasern versponnen. Dies erfolgt dadurch, dass die thermoinstabilen Polymere in einem geeigneten, leichtflüchtigen Lösemittel gelöst werden. Beispielfhaft seien hier die Mischungen von 30 Gew.-% Polyacrylnitril in DMF, 20 Gew.-% Cellulosetriacetat in Dichlormethylen oder 15 bis 29 Gew.-% aromatischer Polyamide in DMF plus einen Zusatz von 5 Gew.-% Lithiumchlorid genannt. Diese Lösungen (Mischungen) werden beim Trockenspinnen durch einen Spinnkopf, der eine oder mehrere Spinnösen aufweist, gepreßt. Den aus den Spinnösen austretenden Fasern wird in einem Kanal, der vorzugsweise lang ist, ein warmes Gas, vorzugsweise warme Luft oder warmer Stickstoff entgegen geblasen, wodurch die Lösemittel verdunsten oder verdampfen und die Fasern erstarren. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Fasern abgezogen werden, beträgt üblicherweise von 300 bis 400 m/min.

[0032] Unabhängig von der Abzugsgeschwindigkeit werden dem warmen Gasstrom erfindungsgemäß Partikel beigegeben, die sich in die Oberfläche der noch nicht erstarrten Fasern einlagern. Je nach Abzugsgeschwindigkeit muss die Partikeldichte im Gasstrom verändert werden, um die gewünschte Partikeldichte auf der Oberfläche der Polymerfasern zu erzielen. Das Beimischen der Partikel zum Gasstrom kann auf eine dem Fachmann bekannte Weise, z. B. analog einer elektrostatischen Beschichtung erfolgen.

[0033] Beim Schmelzspinnen, welches eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens darstellt, wird die Schmelze eines thermoplastischen Polymers mit hoher Schergeschwindigkeit durch einen Spinnkopf gedrückt, der zumindest eine Spinnöse aufweist. Üblicherweise weist der Spinnkopf mehr als eine Spinnöse auf.

[0034] Die Spinnösen weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 50 bis 400 µm auf. Durch diese Düsen wird das geschmolzene Polymer gedrückt, wobei z. B. eine Zahnradpumpe als Fördermittel eingesetzt werden kann. Die resultierenden Fäden werden mit Geschwindigkeiten von bis zu 4000 m/min. gezogen, wobei sie erkalten und sich verfestigen. Erfolgt ein Aufwickeln der Fäden auf Trommeln mit einer höheren Geschwindigkeit als der Abzugsgeschwindigkeit werden die Fäden verstreckt.

[0035] Das Abkühlen der Fasern wird üblicherweise durch Beblasen der Fasern nach Austritt aus der Spinnöse mit einem Gasstrom, üblicherweise einem Stickstoff oder Luftstrom, unterstützt.

[0036] Erfindungsgemäß werden diesem Gasstrom die Partikel beigegeben, die sich in die Oberfläche der noch nicht erstarrten Fasern einlagern. Damit dies gelingt, muss die Temperatur der Faser beim Aufbringen der Partikel oberhalb der Glasübergangstemperatur des verwendeten Fasermaterials liegen. Je nach Abzugsgeschwindigkeit muss die Partikeldichte im Gasstrom verändert werden, um die gewünschte Partikeldichte auf der Oberfläche der Polymerfasern zu erzielen. Das Beimischen der Partikel zum Gasstrom kann auf eine dem Fachmann bekannte Weise, z. B. analog einer elektrostatischen Beschichtung erfolgen.

[0037] In einer weiteren besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens werden an der Spinnöse

Gasdüsen angebracht, die mit hoher Geschwindigkeit einen heißen Gasstrom, üblicherweise Luft oder Stickstoff, an der Polymerfaser entlang blasen. Durch diese Ausführung des Schmelzspinnens können Mikrofasern hergestellt werden.

5 Auch bei diesem Verfahren werden erfindungsgemäß dem heißen Gasstrom Partikel beigegeben, die sich in die Oberfläche der noch nicht erstarrten Polymerfasern einlagern. Damit dies gelingt, muss die Temperatur der Faser beim Aufbringen der Partikel oberhalb der Glasübergangstemperatur des verwendeten Fasermaterials liegen. Wiederum läßt sich die Partikeldichte auf der Polymerfaser über die Partikeldichte im Gasstrom in Abhängigkeit von der Abzugsgeschwindigkeit steuern.

[0038] Für die Ausführungsarten des erfindungsgemäßen Verfahrens die einen Schmelzspinnprozeß verwenden, können einsetzbare Polymere ausgewählt werden aus den Polycarbonaten, Polymethylmethacrylaten, Polyamiden, wie z. B. PA66, PA12, PA11, PA6 oder aromatische Polyamide, PVC, Polyethylenen, Polypropylenen, Polystyrolen, Polyesterern wie z. B. Diolen, Polyethersulfonen oder Polyalkylterphthalaten wie z. B. Polyethylenterephthalat (PET), sowie deren Gemische oder Copolymere.

[0039] Allen Ausführungsarten gemeinsam sind die zu verwendenden Partikel. Bevorzugt weisen die Partikel einen mittleren Partikeldurchmesser von 20 nm bis 100 µm, vorzugsweise von 50 nm bis 50 µm, besonders bevorzugt von 50 nm bis 2 µm und ganz besonders bevorzugt von 50 nm bis 500 nm auf. In einer besonders bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Partikel eingesetzt, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf ihrer Oberfläche aufweisen, auf. Die Verwendung derartiger Partikel ist Gegenstand einer gesonderten Patentanmeldung (DE 101 18 345). Diese Partikel weisen eine zerklüftete Struktur mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich auf. Vorzugsweise weisen die Erhebungen und/oder Vertiefungen im Mittel eine Höhe von 20 bis 500 nm, besonders bevorzugt von 20 bis 200 nm auf. Der Abstand der Erhebungen bzw. Vertiefungen auf den Partikeln beträgt vorzugsweise weniger als 500 nm, ganz besonders bevorzugt weniger als 200 nm. Die zerklüfteten Strukturen mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich können z. B. über Hohlräume, Poren, Riefen, Spitzen und/oder Zacken gebildet werden.

[0040] Die erfindungsgemäß einsetzbaren Partikel können Teilchen im Sinne von DIN 53 206 sein. Partikel oder Teilchen gemäß dieser Norm können Einzelteilchen aber auch Aggregate oder Agglomerate sein, wobei gemäß DIN 53 206 unter Aggregaten flächig oder kantenförmig aneinander gelagerte Primärteilchen (Partikel) und unter Agglomeraten punktförmig aneinandergelagerte Primärteilchen (Partikel) verstanden werden. Als Partikel können auch solche eingesetzt werden, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten zusammenlagern. Die Struktur solcher Partikel kann sphärisch, streng sphärisch, mäßig aggregiert, nahezu sphärisch, äußerst stark agglomeriert oder porös agglomeriert sein. Die bevorzugte Größe der Agglomerate bzw. Aggregate liegt zwischen 20 nm und 100 µm, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 30 µm.

[0041] Bevorzugt eingesetzt Partikel weisen eine BET-Oberfläche von 20 bis 1000 Quadratmeter pro Gramm auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die Partikel eine BET-Oberfläche von 50 bis 200 m²/g auf.

[0042] Die eingesetzten Partikel können aus unterschiedlichen Bereichen kommen. Beispielsweise können die Partikel ausgewählt aus Silikaten, dotierten Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, sein. Vorzugsweise sind die Partikel, ausgewählt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren,

Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, dotierten Silikaten, pyrogenen Silikaten oder pulverförmige Polymeren, wie z. B. sprühtrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahltes PTFE.

[0043] Insbesondere als Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, werden vorzugsweise solche Partikel eingesetzt, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, pyrogenen und/oder dotierten Silikaten oder pulverförmige Polymeren aufweisen.

[0044] Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Die hydrophoben Eigenschaften der Partikel können durch das verwendete Material der Partikel inhärent vorhanden sein, wie beispielsweise beim Polytetrafluorethylen (PTFE). Es können aber auch hydrophobierte Partikel eingesetzt werden, die nach einer geeigneten Behandlung hydrophobe Eigenschaften aufweisen, wie z. B. mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane, der Perfluoralkylsilane oder der Disilazane. Beispiele für hydrophob ausgerüstete Partikel sind z. B. das Aerosil VPR 411 oder Aerosil R8200 der Degussa AG.

[0045] Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es unerheblich, ob die Partikel vor dem Einbringen oder nach dem Einbringen hydrophobiert werden. Es ist deshalb im Rahmen der Erfindung ebenso möglich, dass die Partikel nach dem Einbringen in die Polymeren mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden. Auch in diesem Fall werden die Partikel vorzugsweise durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane, der Perfluoralkylsilane oder der Disilazane mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet.

[0046] Einige besonders bevorzugt einsetzbare Partikel sind Aeroperl 90/30, Sipernat Kieselsäure 350, Aluminiumoxid C, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder VP-Aeroperl P 25/20 (Hersteller Degussa AG). Die Hydrophobierung von VP-Aeroperl P 25/20 erfolgt zweckmäßig durch Behandlung mit Perfluoralkylsilan und anschließender Temperung.

[0047] Durch das nachträgliche Hydrophobieren der Partikel auf den Fasern werden die Fasern selbst ebenfalls hydrophobiert. Dies kann vorteilhaft für die selbstreinigenden Eigenschaften der Fasern sein.

[0048] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der Polymerfasern in Teppichen, Nähgarn, Seilen, Wandbehängen, Textilien, Tapeten, Bekleidungsstücken, Zelten, Dekor-Vorhängen, Bühnen-Vorhängen und für Nähte. Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Polymerfasern zur Herstellung von textilen Gegenständen mit einer selbstreinigenden und wasserabweisenden Oberfläche insbesondere zur Herstellung von Bekleidungsstücken, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Skisport, Alpensport, Motorsport, Motorrad sport, Motocrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie technische Textilien wie Zelte, Markisen, Regenschirme, Tischdecken und Kabrio-Verdecke. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls Textilien, hergestellt aus den erfindungsgemäßen Fasern gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12. Die Textilien können z. B. Gewebe, Gewirke, Vliese oder Filze sein. Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerfasern sind textile Gegenstände mit selbstreinigenden und schmutzabweisenden Oberflächen auf einfache Weise zugänglich. Eine nachträgliche Behandlung ist häufig nicht mehr notwendig.

[0049] Durch das folgende Beispiel wird die Erfindung näher erläutert.

Anwendungsbeispiel 1

[0050] Eine Polymerschmelze aus Polyamid 12 wird unter Stickstoffatmosphäre durch einen Spinnkopf mit vielen Düsen von 150 µm Durchmesser gepreßt. Die resultierenden Fäden werden mit Geschwindigkeiten von bis zu 1000 m/min. gezogen, wobei sie erkalten und sich verfestigen. Das Aufwickeln auf Trommeln erfolgt mit einer höheren Geschwindigkeit von 1500 m/min., wodurch die Fäden verstreckt werden. Durch seitlich an den Spindüsen angebrachte Luftdüsen werden die Fasern mit hoher Geschwindigkeit mit heißer Luft angeblasen. Diesen Luftströmen wird eine Kieselsäure (Aerosol R8200, Degussa AG) beigegeben, so dass sich die Partikel sofort in die noch heißen Fasern einlagern und so die gewünschte Struktur erzeugen.

[0051] Die so hergestellten Fasern weisen einen sehr hohen Randwinkel von größer 150° auf und durch die Mikrostruktur ist eine sehr gute Selbstreinigung gegeben.

Patentansprüche

1. Polymerfasern mit selbstreinigenden Eigenschaften, die in der Oberfläche Partikel aufweisen, erhältlich durch Einbringen der Partikel in die Oberfläche der Polymerfasern mittels eines Gasstromes während des Spinnprozesses.
2. Polymerfasern gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel einen mittleren Partikeldurchmesser von 20 nm bis 100 µm aufweisen.
3. Polymerfasern nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel einen mittleren Partikeldurchmesser von 50 bis 500 nm aufweisen.
4. Polymerfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf ihrer Oberfläche aufweisen.
5. Polymerfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel, ausgewählt aus Silikaten, dotierten Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, sind.
6. Polymerfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel, ausgewählt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, dotierten Silikaten, pyrogenen Silikaten oder pulverförmige Polymeren sind.
7. Polymerfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.
8. Polymerfasern nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel durch eine Behandlung mit einer geeigneten Verbindung hydrophobe Eigenschaften aufweisen.
9. Polymerfasern gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel vor oder nach dem Einbringen in die Oberfläche der Polymerfasern mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden.
10. Polymerfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerfasern Fasern aus thermoplastischen Kunststoffen oder aus thermoinstabilen Polymeren, ausgewählt aus Polycarbonaten, Polymethylmethacrylaten, Polyamiden, aromatischen Polyamiden, PVC, Polyethylen, Polypropylen, Polystyrolen, Polyester, Diolen, Polyethersulfonen, Polyalkylterphthalaten, Cellulosetriacetat, Acrylfasern oder Modacrylfasern sind.
11. Polymerfasern nach mindestens einem der An-

sprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Spinnprozeß ein Trocken- oder Schmelzspinnprozeß eingesetzt wird.

12. Polymerfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Partikel auf der Polymerfaser Abstände von 0–10 Partikeldurchmesser, insbesondere von 2–3 Partikeldurchmesser, aufweisen.

13. Verfahren zur Herstellung von Polymerfasern gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass Partikel während des Spinnprozesses nach Austritt der Polymeren aus der Spinn Düse mittels eines Gasstromes in die Oberfläche des Polymeren eingebracht werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Spinnprozeß ein Trockenspinnprozeß ist.

15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Spinnprozeß ein Schmelzspinnprozeß ist.

16. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass dem Gasstrom Partikel mit einer einen mittleren Partikeldurchmesser von 20 nm bis 100 µm zugesetzt werden.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel einen mittleren Partikeldurchmesser von 50 bis 500 nm aufweisen.

18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf ihrer Oberfläche aufweisen.

19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel, ausgewählt aus Silikaten, dotierten Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, sind.

20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel, ausgewählt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, dotierten Silikaten, pyrogenen Silikaten oder pulverförmige Polymeren sind.

21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel durch eine Behandlung mit einer geeigneten Verbindung hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

23. Verfahren gemäß Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel vor oder nach dem Einbringen in die Oberfläche der Polymerfasern mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden.

24. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Fluoralkylsilane und/oder Disilazane mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden.

25. Verwendung der Polymerfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von textilen Gegenständen mit einer selbstreinigenden und wasserabweisenden Oberfläche.

26. Verwendung nach Anspruch 25 zur Herstellung von Bekleidungsstücken, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorradsport, Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeit-

bereich sowie technische Textilien wie Zelte, Markisen, Regenschirme, Tischdecken und Kabrio-Verdecke.

27. Textilien, hergestellt aus Fasern gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12.